

**Procédé pour réduire les propriétés de contamination d'une surface  
par des microorganismes**

La présente invention se rapporte au domaine du traitement des surfaces contre le développement des microorganismes dans des environnements nécessitant des conditions rigoureuses d'asepsie, notamment dans le domaine des industries agroalimentaires, des industries de la santé, dans les lieux publics etc..

Le développement non contrôlé de microorganismes, en particulier des bactéries, des champignons ou encore des algues unicellulaires, mais aussi dans certains cas des virus, doit être le plus possible évité dans des environnements sensibles tels que les hôpitaux, les usines de production de médicaments, l'industrie agro-alimentaire, les cuisines collectives, ou encore les lieux publics.

La contamination des surfaces par des microorganismes a lieu sur toutes les surfaces en contact avec l'atmosphère, tels que les sols, le mobilier technique (table d'opération, lits d'hôpitaux, etc), les dispositifs de production utilisés dans l'industrie pharmaceutique et dans l'industrie agro-alimentaire, notamment les réacteurs de fermentation.

En milieu hospitalier, la prévention à l'encontre de la contamination des locaux et du gros mobilier par des microorganismes revêt une importance considérable dans la lutte contre la propagation des maladies dites « nosocomiales ».

Dans l'industrie agro-alimentaire, ainsi que dans le domaine de la cuisine pour collectivité, la prévention de la contamination par des microorganismes de dispositifs de fabrication des aliments, notamment des plats préparés, ainsi que des dispositifs de cuisson des aliments, est essentielle pour éviter de provoquer des intoxications alimentaires, qui sont parfois mortelles pour le consommateur final.

De même, dans les industries mettant en œuvre des procédés de fermentation en réacteur, il est nécessaire d'éviter la contamination des milieux de fermentation par des microorganismes exogènes non désirés.

Il est également important d'assurer une relative asepsie de nombreux lieux et objets d'usage publics, avec lesquels de nombreux individus sont en contact, afin d'éviter que des germes présents chez des

BEST AVAILABLE COPY

individus infectés ne puissent facilement disséminer vers des individus sensibles, par exemple des individus immunodéprimés.

Aujourd'hui, l'asepsie des surfaces est réalisée, par exemple en milieu hospitalier, par application sur ces surfaces de solutions contenant des combinaisons d'agents antiseptiques et bactéricides. Toutefois, il est observé que certains des agents antiseptiques et bactéricides utilisés sont allergisants et présentent donc des inconvénients vis-à-vis de la santé humaine.

Par ailleurs, certains de ces agents, pourtant efficaces, ne peuvent être utilisés dans l'industrie agroalimentaire ou dans des locaux culinaires en raison de leur toxicité lors de leur ingestion par le consommateur final.

Il existe donc un besoin dans l'état de la technique pour des procédés et des compositions de traitement de surfaces ayant une aire importante, et qui peut atteindre dans certains cas plus de 1000 m<sup>2</sup>, afin d'empêcher, ou à tout le moins de réduire, la contamination de ces surfaces par des microorganismes, et tout particulièrement des microorganismes pathogènes pour l'homme ou l'animal.

Compte-tenu de l'aire importante des surfaces à traiter, il est essentiel que ces procédés anti-biocontamination soient simples à réaliser et peu coûteux.

Un procédé et une composition pour empêcher ou réduire la biocontamination de larges surfaces sont fournis par la présente invention.

De manière surprenante, il est montré selon l'invention qu'une couche de polymère hydrophile, qui empêche l'adhésion et le développement des cellules de microorganismes, peut être appliquée avec succès sur une large surface à traiter, d'au moins 0,1m<sup>2</sup>, et allant jusqu'à plus de 1000 m<sup>2</sup>, en l'absence de création de liaisons covalentes entre la couche de polymère hydrophile et la surface traitée. On a ainsi montré que la couche de polymère hydrophile reste en place intacte sur la surface traitée pendant une durée de plusieurs heures, voire plusieurs jours, selon les contraintes mécaniques qui sont subies par ladite surface traitée.

A partir de ce résultat surprenant, le demandeur a mis au point un procédé pour réduire les propriétés de contamination par des microorganismes d'une surface d'un matériau minéral, par exemple de verre, de céramique, de porcelaine, de ciment, de béton ou de métal, ledit

procédé comprenant une étape au cours de laquelle on applique sur la surface à traiter une couche d'une solution d'une suspension aqueuse d'un matériau polymère hydrophile, sans créer de liaisons covalentes entre la couche de polymère hydrophile et la surface sur laquelle cette couche de polymère est appliquée.

L'invention a pour objet un procédé pour réduire les propriétés de contamination par des micro-organismes d'une surface d'un matériau minéral, ladite surface ayant une aire d'au moins  $0,1 \text{ m}^2$ , ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) application, sur la surface à traiter, d'une couche d'une solution ou d'une suspension aqueuse d'un matériau polymère hydrophile ;
- b) séchage de la surface traitée à l'étape a), pour obtenir ladite surface recouverte par une couche dudit matériau polymère hydrophile.

La couche du matériau polymère hydrophile appliquée grâce au procédé ci-dessus adhère sur la surface traitée par la simple création de liaisons faibles non-covalentes entre le matériau minéral de la surface traitée et la couche du matériau polymère, en particulier des liaisons faibles électrostatiques, des liaisons hydrogènes ou encore des forces de Van der Waals. L'adhérence de la couche du matériau polymère hydrophile sur la surface du matériau minéral traitée n'implique donc aucune réaction chimique entre ce matériau polymère et le matériau minéral. Ainsi, les surfaces traitées par le procédé de l'invention ne sont pas modifiées chimiquement. Ces surfaces peuvent donc être traitées par le procédé de l'invention de manière répétée sans subir une quelconque modification ou altération.

Néanmoins, de manière surprenante, la couche de matériau polymère hydrophile adhère de manière stable sur la surface du matériau minéral. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, le demandeur pense que les interactions faibles (liaisons hydrogène, forces électrostatiques, forces de Van der Waals) entre la surface traitée et la couche de polymère hydrophile suffisent à elles seules à provoquer l'adhérence de ladite couche polymère. Les propriétés d'adhérence de la couche polymère sur la surface traitée sont suffisantes pour que la couche polymère reste en place et recouvre efficacement et complètement la surface traitée, jusqu'au moment du traitement suivant de cette surface par

le procédé de l'invention, par exemple 7, 6, 5, 4, 3, 2 ou 1 jour(s) après le traitement antérieur.

Grâce au procédé de l'invention, on inhibe ou on bloque la bioadhésion des microorganismes sur le matériau minéral, bioadhésion qui a lieu par établissement de forces électrostatiques entre les cellules bactériennes ou fongiques et le matériau minéral. Selon le procédé de l'invention, la bioadhésion des microorganismes sur une surface en inhibant ou en bloquant l'accrochage mécanique de ces microorganismes sur la surface, souvent poreuse ou rugueuse, du matériau minéral.

Grâce au procédé de l'invention, on empêche également la formation de biofilms constitués par un tapis de cellules bactériennes ou fongiques plus ou moins épais, qui se forment rapidement au cours du temps, surtout dans des environnements en atmosphère humide.

Au contraire, du fait de la présence de la couche du matériau polymère hydrophile, une surface d'un matériau minéral traité selon le procédé ci-dessus possède une faible énergie de surface, ce qui empêche l'adhésion des microorganismes, notamment les cellules bactériennes ou fongiques.

De plus, la surface externe, en contact avec l'environnement extérieur, de la couche du matériau polymère hydrophile est sensiblement plane, non poreuse et non rugueuse, ce qui réduit encore la possibilité d'accrochage mécanique des microorganismes, notamment des cellules bactériennes ou fongiques, sur la surface traitée et réduit par conséquent le phénomène de biocontamination de la surface traitée.

Par « matériau minéral », on entend selon l'invention un matériau constitué de verre, de céramique, de porcelaine, de ciment, de béton ou encore un matériau métallique.

Selon un premier mode de réalisation préféré, le matériau minéral est du verre organique ou du verre minéral.

Selon un second mode de réalisation préféré, le matériau minéral est un matériau métallique, tel que l'acier, par exemple un acier inoxydable, ou encore l'aluminium.

Comme cela a déjà été mentionné précédemment, la surface du matériau minéral traitée selon le procédé de l'invention consiste en une surface large ayant une aire d'au moins 0,1 m<sup>2</sup>. L'aire totale de la surface à

traiter n'est techniquement limitée que par la capacité du dispositif utilisé pour l'application de la solution ou de la suspension aqueuse du matériau polymère hydrophile. Par exemple, pour traiter des aires supérieures à 100 par le procédé selon l'invention, on peut utiliser des engins de nettoyage qui  
5 sont couramment utilisés pour le nettoyage des sols d'usine ou des lieux publics.

Ainsi, de manière surprenante, l'aire minimale de la surface qui peut être traitée par le procédé de l'invention est d'au moins  $0,1 \text{ m}^2$  et peut être d'au moins  $1 \text{ m}^2$ ,  $2 \text{ m}^2$ ,  $3 \text{ m}^2$ ,  $4 \text{ m}^2$ ,  $5 \text{ m}^2$ ,  $10 \text{ m}^2$ ,  $50 \text{ m}^2$  ou d'au moins  $100 \text{ m}^2$ . Des surfaces allant jusqu'à  $1000 \text{ m}^2$  peuvent être traitées.  
10

Pour mettre en œuvre le procédé de l'invention pour le traitement de surfaces ayant une aire inférieure à  $100 \text{ m}^2$ , on peut utiliser des dispositifs adaptés tels que des balais couramment utilisés pour le nettoyage de petites aires.

Selon un premier aspect, la surface du matériau minéral à traiter  
15 consiste en la surface d'un sol, notamment d'un sol d'une pièce d'hôpital, par exemple le sol d'une chambre d'hôpital, le sol d'une pièce où sont pratiqués des soins aux patients, y compris le sol d'une salle d'un bloc opératoire. Il peut également s'agir d'un sol d'une usine de fabrication de  
20 produits agro-alimentaires, comme des produits agro-alimentaires laitiers (lait, fromage, crème glacée, etc.), ou encore le sol d'une cuisine pour collectivité.

La surface du matériau minéral à traiter peut également consister en la surface de dispositifs ou de mobiliers utilisés dans les hôpitaux ou dans  
25 l'industrie, telle que la surface du plateau d'une table d'hôpital, y compris une table d'opération, ou encore un plan de travail culinaire.

La surface du matériau minéral à traiter peut également consister en la surface de tubulures ou tuyaux de circulation de fluides, notamment dans les hôpitaux et dans l'industrie agro-alimentaire, y compris les tubulures ou  
30 des tuyaux de circulation de gaz ou de fluides liquides tels que l'eau.

Selon encore un autre aspect, la surface du matériau minéral à traiter peut consister en la surface interne et/ou externe d'un réacteur de fermentation utilisé pour la fabrication de divers métabolites, par exemple dans l'industrie agro-alimentaire ou encore dans l'industrie pharmaceutique.

De préférence, à l'étape a) du procédé, la solution ou la suspension aqueuse comprend le matériau polymère hydrophile à une concentration comprise entre 0,5 % et 5%, mieux entre 1% et 3%, par rapport au poids total de la solution ou de la suspension aqueuse.

5 Plus la concentration du matériau polymère hydrophile en solution aqueuse est élevée, plus la viscosité de la solution aqueuse est grande, et plus l'épaisseur de la couche du matériau polymère hydrophile sur la surface traitée est épaisse et protectrice. Selon les contraintes mécaniques qu'est susceptible de subir la surface à traiter, comme par exemple le  
10 déplacement fréquent d'objets sur roulettes, le passage de nombreux individus, etc., on adapte la concentration du matériau polymère hydrophile de telle manière à ce que la couche du matériau polymère hydrophile ait une épaisseur suffisante pour empêcher le développement des microorganismes jusqu'au traitement suivant de ladite surface par le  
15 procédé.

Afin d'obtenir une couche suffisamment protectrice de polymère hydrophile, c'est-à-dire une couche de polymère hydrophile suffisamment épaisse pour couvrir sans difficulté excessive l'ensemble de la surface à  
20 traiter, on adapte la quantité du matériau polymère hydrophile par rapport au poids total de la solution, de manière à obtenir une solution aqueuse du matériau polymère hydrophile ayant une viscosité d'au moins 1 centipoise.

La viscosité de la solution ou suspension aqueuse du matériau polymère hydrophile peut aller jusqu'à 10 centipoises, lorsque l'on souhaite  
25 appliquer une couche de matériau polymère hydrophile de grande épaisseur, par exemple sur des surfaces de matériaux minéral destinés à subir de nombreuses contraintes mécaniques.

Selon l'invention, les mesures de viscosité sont réalisées dans un système Brookfield selon une technique normalisée, à température contrôlée (25°C), en utilisant un viscosimètre DIN équipé d'une aiguille de  
30 type DIN 30D, et pour une vitesse de rotation de 300 à 500 tours/minute. L'équipement donne automatiquement la valeur de viscosité qui est une fonction de couple de rotation.

De manière tout à fait préférée, le matériau polymère hydrophile consiste en un polymère ou une combinaison de polymères choisie parmi  
35 les celluloses et leurs dérivés, les polyacrylamides et leurs copolymères, la

polyvinylpyrrolidone (PVP) et ses copolymères, les copolymères d'acétate de vinyle et d'alcool vinylique, les polyéthylène glycols, les polypropylène glycols, les polyacrylates hydrophiles, les polyméthacrylates hydrophiles, les polyosides et les chitosans.

5 De préférence, le matériau polymère hydrophile est choisi parmi les polymères hydrophiles suivants :

- les celluloses et leurs dérivés; telles que l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), par exemple la HPMC E4M commercialisée par la Société DOW CHEMICALS, ou celle dénommée  
10 Aqualon commercialisée par la Société Herculès, ou encore la carboxyméthylcellulose (CMC) commercialisée par la Société DOW CHEMICALS :

- les polyacrylamides et leurs copolymères, tels que ceux commercialisés par la Société SIGMA (UPSALA, Suède) ;

15 - la polyvinylpyrrolidone (PVP) et ses copolymères, tels que ceux commercialisés par la Société BASF/LASERSON, comme la famille des Kollidon ;

- les copolymères de l'acétate de vinyle, tels que les copolymères de polyacétate de vinyle et d'alcool polyvinylique commercialisés sous le nom  
20 de Mowiol par la Société HOECHST/CLARIANT.

- les polyéthylènes glycols, tels que ceux commercialisés par la Société SIGMA.

- les polypropylènes glycols ;

- les poly (méth)acrylates hydrophiles, tels que ceux commercialisés  
25 par les Sociétés DEGALAN ou DEGUSSA ;

- les polyosides ;

- les chitosans, tels que ceux commercialisés par la Société SIGMA.

On entend par matériau polymère hydrophile selon l'invention, aussi bien un matériau polymère constitué de l'un des polymères hydrophiles tels  
30 que définis ci-dessus qu'un mélange de plusieurs des polymères hydrophiles ci-dessus, en général un mélange de deux ou trois des polymères hydrophiles ci-dessus.

On a montré selon l'invention que des surfaces de verre ou d'acier recouvertes d'une couche de matériaux polymères hydrophiles avec le

procédé de l'invention était stable sur la surface traitée pendant une durée allant jusqu'à 96 heures.

On a aussi montré qu'une surface de verre ou d'acier traité, selon le procédé de l'invention, par une couche d'un matériau polymère hydrophile, après immersion pendant 72 heures dans une solution contenant des cellules bactériennes, telles que *Escherichia coli* et *Staphylococcus epidermis* à des concentrations comprises entre  $10^6$  et  $3.10^6$  par gramme de solution, n'était toujours pas colonisée par ces bactéries. Il est constaté une mortalité significative avec les cellules de *Escherichia coli*, avec une diminution d'un facteur 2 par rapport au nombre de cellules inoculées au départ. Pour *Staphylococcus epidermis* la mortalité après 72 heures est presque totale. Notamment, il n'est observé aucun film de cellules bactériennes à la surface du matériau traité. En comparaison, le même support, non traité selon le procédé de l'invention, possède, au bout de 72 heures d'immersion dans la même solution contenant des bactéries, un taux de recouvrement par les bactéries de l'ordre de 70% de son aire totale.

Avec une surface traitée selon le procédé de l'invention, il est observé un glissement des cellules bactériennes sur la couche de polymère hydrophile, sans fixation de ces cellules à la surface de ladite couche de polymère hydrophile.

A l'étape a) du procédé selon l'invention, l'application du matériau polymère hydrophile est réalisée, selon le type et la géométrie du dispositif à traiter, soit par trempage de la surface à traiter, soit par application du matériau en polymère hydrophile sur la surface à traiter à l'aide d'une brosse, d'un pinceau, ou de tout type de dispositif de pulvérisation, tel qu'un pistolet de pulvérisation de peinture ou encore un dispositif de nettoyeur à haute pression, tel qu'un dispositif de type Karcher®.

On peut aussi utiliser une surface de toile, par exemple une serpillière, préalablement imprégnée de la solution ou suspension du matériau polymère hydrophile.

A l'étape b) du procédé, le séchage peut être réalisé simplement sans intervention humaine, pendant une durée suffisante nécessaire à l'évaporation du solvant aqueux en contact avec l'atmosphère environnante.

L'étape b) de séchage peut être également réalisée par l'application, sur la surface traitée selon l'étape a), d'un courant d'air à température ambiante d'environ 20 à 25°C, ou encore d'un courant d'air chaud à une température pouvant aller jusqu'à 55°C, pendant une durée suffisante pour  
5 provoquer l'évaporation du solvant aqueux, par exemple environ 10 minutes, sur chaque partie de la surface traitée.

L'invention a également pour objet une composition pour le traitement d'une surface d'un matériau minéral ayant une aire d'au moins 0,1 m<sup>2</sup> à l'encontre d'une contamination par des microorganismes, caractérisée en ce que ladite composition consiste en une solution aqueuse  
10 d'un matériau polymère hydrophile comprenant au moins un agent bactéricide ou un agent conservateur.

Selon la viscosité de la solution ou de la suspension aqueuse du matériau polymère hydrophile, on a observé que le procédé de l'invention permettait d'appliquer sur la surface à traiter une couche de polymère  
15 hydrophile allant de 100 nanomètres à 10 µm environ.

A titre d'exemple, une valeur de viscosité de la solution ou suspension du matériau polymère hydrophile de l'ordre de 5 à 10 centipoises (cPs) est obtenue pour une concentration de 1 % en poids de PVP (Kollidon K90 commercialisée par la Société BASF) ou pour une  
20 concentration de 0,2% en poids de HPMC (E4M commercialisée par la Société DOW CHEMICALS).

Par « solution ou suspension aqueuse » selon l'invention, on entend principalement que le matériau polymère hydrophile utilisé est en solution ou en suspension dans de l'eau, éventuellement en présence d'une faible  
25 proportion, par exemple de 0,1% à 5% (V:V), d'un solvant miscible dans l'eau tel que l'éthanol ou une cétone, y compris l'acétone, ou tout autre diluant autorisé par les réglementations administratives.

La solution aqueuse contenant le matériau polymère hydrophile peut également contenir un ou plusieurs additifs destinés à améliorer son étalement sur la surface à traiter tels que des agents tensioactifs neutres ou à caractère acide ou basique. On préfère toutefois des additifs tensio-actifs neutres tels que les polyéthylènes et les polypropylènes glycols, le polyoxyéthyle sorbitol stéarate (Tween®), un polyéther ou encore un  
30

polysiloxane-polyéther. Ces produits sont notamment commercialisés par la Société BYK CHEMIE.

La solution aqueuse du matériau polymère hydrophile peut également comprendre un agent promoteur d'adhérence afin d'améliorer le maintien de la couche de polymère sur la surface traitée, tels que des organosiliciés, des phosphoaluminates ou des zircoaluminates, ou des phosphates. Ces derniers sont les plus connus. Ils sont tous d'origine commerciale. Dans certains cas, le caractère acide ou basique est à prendre en compte en fonction de la nature chimique du support sur lequel est déposé le revêtement, afin d'éviter une altération de la surface à traiter.

De manière avantageuse, la solution aqueuse du matériau polymère hydrophile contient un ou plusieurs agents antiseptiques, un ou plusieurs agents anti-bactériens ou un ou plusieurs agents conservateurs, ce qui permet de réduire encore la prolifération des cellules bactériennes ou fongiques. On peut par exemple utiliser, comme agent conservateur, le benzoate de sodium, de préférence à la concentration pondérale finale de 1%, ou encore l'azide de sodium, de préférence à la concentration pondérale finale de 1%.

Pour traiter, grâce au procédé de l'invention, des surfaces destinées à subir de fortes ou nombreuses contraintes mécaniques, il peut dans certains cas être avantageux d'ajouter à la solution aqueuse du matériau polymère hydrophile un agent de durcissement capable d'améliorer la résistance de la couche à l'abrasion.

De manière tout à fait préférée, l'agent de durcissement consiste en des particules de silice synthétique en dispersion en milieu liquide aqueux. Les particules de silice synthétique sont constituées de polymères d'acide silicique dont la structure de masse est produite par réticulation des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ . A la surface des particules, la structure des polymères se termine par des groupes siloxane et des groupes silanol. On utilise de préférence des particules de silice fumée (« fumed silica ») hydrophile. Les silices fumées sont préparées par hydrolyse de tétrachlorure de silicium ( $\text{TiCl}_4$ ) en phase vapeur dans une flamme d'hydrogène et d'oxygène à une température d'au moins  $1000^\circ\text{C}$  ayant une surface spécifique comprise entre 200 et  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , mieux entre 250 et  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , et de manière tout à fait préférée entre 300 et  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , par exemple des silices ayant une

surface spécifique de 315 m<sup>2</sup>/g ou de 342 m<sup>2</sup>/g. On peut utiliser notamment des dispersions de silice commercialisées sous la dénomination Aérosil par la Société DEGUSSA. Parmi les dispersions de silice de type Aérosil, on préfère utiliser celles ayant les grades K315 et K 342, respectivement.

5 De manière tout à fait préférée, on utilise des particules de silice dispersées en milieu liquide aqueux ayant un caractère légèrement acide, comme les silices K315 et K342 ci-dessus.

En revanche, on évite le recours aux dispersions de particules de silice fortement basiques, parce que il y a un risque de dissolution de cette silice dans le milieu pour former des silicates, ce qui n'est pas souhaitable.

10 De préférence, selon cet aspect particulier du procédé, la solution ou dispersion aqueuse du matériau polymère contient de 50 g/l à 250 g/l de particules de silice, et de manière tout à fait préférée de 70 g/l à 200 g/l de particules de silice.

15 On a montré selon l'invention que la couche de polymère hydrophile obtenue par application du procédé avec une solution aqueuse de HPMC de type E4M à 0,2% en poids dans l'eau avait une dureté de 2,33 N.mm<sup>-2</sup>, comme déterminé par microindentation (système Fisher H100C). Un indenteur de forme pyramidale (136°) piloté par un microscope pénètre dans le matériau sous une charge de 25mN en 20sec (température 22°C et  
20 taux d'humidité 45%) de façon à ce que l'indenteur ne pénètre pas à plus du quart de l'épaisseur de la couche étudiée. La mesure de la profondeur de pénétration atteinte à charge maximale permet de calculer la dureté.

On a aussi montré selon l'invention que la dureté de la couche polymère obtenue par application du procédé avec une solution aqueuse de HPMC E4M à 0,2% dans l'eau contenant 50% en poids d'une dispersion de particules de silice de type K315 à une dureté d'environ 350 N.mm<sup>-2</sup>,  
25 comme déterminé par microindentation.

La composition selon l'invention comprend de préférence de 0,5% à 5% en poids, par rapport au poids total de la solution aqueuse, dudit  
30 matériau polymère hydrophile.

L'invention a également pour objet une surface d'un matériau minéral ayant une aire d'au moins 1 m<sup>2</sup> et résistante aux contaminations par des micro-organismes, caractérisée en ce que ladite surface de verre, de

céramique ou d'acier est recouverte par une couche d'un matériau polymère hydrophile.

La surface ci-dessus est caractérisée en ce que la couche de matériau polymère hydrophile comprend les particules de silice et possède une dureté de surface supérieure à  $100 \text{ N.mm}^{-2}$ . Les résultats avec des *Escherichia coli* et des *Staphylococcus epidermis* montrent une absence d'adhésion après 24 heures

L'invention est en outre illustrée par les exemples suivants.

#### **EXEMPLES :**

#### **EXEMPLE 1 : Essai d'adhérence et de biocontamination sur une surface de verre traitée avec un polymère hydrophile selon le procédé de l'invention**

##### **A. Protocole de préparation de plaques de verre recouvertes par un polymère hydrophile.**

Les plaques de verre sont lavées (i) soit avec de l'eau savonneuse puis rincées à l'eau pure, (ii) soit avec un solvant organique propre (et notamment alcool éthylique). Dans tous les cas les plaques sont séchées à l'air ambiant si possible sous un courant d'air chaud, pendant quelques minutes. Ces plaques sont conservées en milieu propre.

Puis, la surface des plaques est recouverte d'une couche de polymère hydrophile par immersion dans un bain d'une solution de HPMC à 0,2% (poids/poids) pendant une durée de 72 heures

##### **B. Résultats des essais de bioadhésion.**

Des tests de bioadhésion sont effectués en milieu physiologique soit en :

- système statique. les objets sont mis à tremper plusieurs jours et des prélèvements sont effectués régulièrement,
- soit en système dynamique, par immersion de la surface traitée selon le procédé de l'invention dans une cuve contenant une solution de milieu contenant des microorganisme. Des courants du milieu liquide sont créés dans la cuve, afin (i) de tester la capacité d'adhérence de la couche de polymère hydrophile sur la surface du support et (ii) de tester la capacité anti-biocontamination de la surface traitée. Des solutions présentant une concentration de l'ordre de  $1.10^6$  microorganismes  $\text{cm}^{-3}$  sont utilisées.

**Résultats obtenus par application du procédé de l'invention sur une surface de verre :**

Des plaquettes de verre recouvertes d'un polymère hydrophile (HPMC ou hydroxypropyl méthylcellulose) sont mises en contact pendant des durées allant jusqu'à 72 heures. Dans certains cas les plaques sont lavées avec un détergent alcalin phosphaté (RBS).

Les résultats sont représentés dans le Tableau 1 ci-dessous.

**Tableau 1**

Surface	AVANT TEST		APRES TEST
	Traité HPMC	+ préparation	% de surface recouverte par les microorganismes
Verre	non	Lavage RBS	70%
	oui	pas de lavage	0%
	oui	lavage RBS	0% < S < 10%
Acier	non	Pas de lavage	100%
	oui	Lavage RBS	10%

**EXEMPLE 2 : Essai d'adhérence et de biocontamination sur une surface de verre traitée avec une association d'un polymère hydrophile avec des particules de silice selon le procédé de l'invention.**

**A. Protocole de préparation des plaques de verre recouvertes par une couche contenant une charge minérale de particules de silice.**

Préparation des plaques de verre : celles-ci sont lavées soit avec de l'eau savonneuse puis rincées à l'eau pure, soit avec un solvant organique propre (et notamment alcool éthylique). Dans tous les cas les plaques sont séchées à l'air ambiant si possible sous un courant d'air chaud, pendant quelques minutes. Ces plaques sont conservées en milieu propre.

Puis, la surface des plaques est recouverte d'une couche d'un polymère hydrophile :

- soit par immersion dans un bain d'une solution de HPMC à 0,2% (poids/poids) pendant une durée de 72 heures ;

- 5       - soit par immersion dans un bain d'une solution de 100 ml de HPMC à 0,2% (poids/poids) à laquelle on a ajouté 1,33 ml d'une solution aqueuse de particules de silice K315 à 15.0 g/l.

#### **B. Résultats des essais de bioadhésion.**

- 10       Des plaquettes de verre recouvertes d'un polymère hydrophile (HPMC ou hydroxypropyl méthylcellulose) et contenant une charge minérale de particules de silice sont mises en contact pendant des durées allant jusqu'à 72 heures. Dans certains cas les plaques sont lavées avec un détergent alcalin phosphaté (RBS). La composition de la solution de
- 15       polymère hydrophile est constituée de 100 ml d'une solution aqueuse de HPMC à 0,2% (poids/poids) à laquelle on ajoute 1,33 ml d'une solution aqueuse de particules de silice K315 à 150 g.l<sup>-1</sup>, ce qui correspond, pour l'extrait sec, à 50 parties en poids de polymère et 50 parties en poids de particules de silice.

- 20       Les résultats sont représentés sur le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2:

Souche	Sans dépôt	Dépôt HPMC + Silice + rinçage à l'eau distillée	Dépôt HPMC + Silice + nettoyage RBS35 à 2%
<i>E. coli</i>	Adhésion des microorganismes au bout de 24 heures % de surface recouverte par les microorganismes : 70%	Pas d'adhésion des microorganismes au bout de 24h % de surface recouverte par les microorganismes: <u>0 %</u> .	les taches que l'on voyait précédemment ont disparu (surface plus uniforme) Faible adhésion des microorganismes au bout de 24h % de surface recouverte par les microorganismes: <u>2 %</u>
<i>S. epidermis</i>		Avant test : surface très opaque (difficile de faire la mise au point) A priori, pas d'adhésion des microorganismes au bout de 24h, mais la surface s'en va par petits morceaux. % de surface recouverte par les microorganismes: <u>0 %</u>	Avant test : les taches que l'on voyait précédemment ont disparu (surface plus uniforme) Forte adhésion des microorganismes au bout de 24h % de surface recouverte par les microorganismes: <u>50 %</u>

### **REVENDEICATIONS**

1. Procédé pour réduire les propriétés de contamination par des micro-organismes d'une surface d'un matériau minéral, ladite surface ayant  
5 une aire d'au moins 0,1 m<sup>2</sup>, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- a) application, sur la surface à traiter, d'une couche d'une solution ou d'une suspension aqueuse d'un matériau polymère hydrophile ;
- b) séchage de la surface traitée à l'étape a), pour obtenir ladite  
10 surface recouverte par une couche dudit matériau polymère hydrophile.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau minéral est du verre organique ou du verre minéral.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau minéral est choisi parmi la céramique, la porcelaine, le ciment ou le béton.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau minéral est un matériau métallique, tel que l'acier ou l'aluminium.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la surface de matériau minéral consiste en la surface d'un sol, d'un plan de  
25 travail culinaire, d'une table, d'un lit, d'un réacteur, ou encore d'une tubulure.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, à l'étape a), la solution ou la suspension aqueuse comprend le matériau  
30 polymère hydrophile à une concentration comprise entre 0,5% et 5% en poids, préférentiellement entre 1% et 3% en poids, par rapport au poids total de la solution ou de la suspension aqueuse.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le matériau  
35 polymère hydrophile est choisi parmi les celluloses et leurs dérivés, les

polyacrylamides et leurs copolymères, la polyvinylpyrrolidone (PVP) et ses copolymères, les copolymères d'acétate de vinyle et d'alcool vinylique, les polyéthylène glycols, les polypropylène glycols, les polyacrylates hydrophiles, les polyméthacrylates hydrophiles, les polyosides et les chitosans.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la solution ou suspension de matériau polymère hydrophile comprend de plus des particules de silice dispersées dans le milieu aqueux.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la solution ou suspension de matériau polymère hydrophile a une teneur en particules de silice allant de  $50\text{g.l}^{-1}$  à  $250\text{g.l}^{-1}$ .

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'à l'étape a), l'application du matériau polymère hydrophile est réalisé par trempage de la surface à traiter, ou par application du matériau sur la surface à l'aide d'un pinceau, d'un rouleau ou d'un dispositif de pulvérisation.

11. Composition pour le traitement d'une surface ayant une aire d'au moins  $1\text{ m}^2$  à l'encontre d'une contamination par des micro-organismes, caractérisée en ce que ladite composition consiste en une solution aqueuse d'un matériau polymère hydrophile, ladite composition comprenant des particules de silice à la teneur finale allant de  $50\text{g.l}^{-1}$  à  $250\text{g.l}^{-1}$ , et comprenant au moins un agent bactéricide ou un agent conservateur.

12. Surface d'un matériau minéral ayant une aire d'au moins  $1\text{ m}^2$  et résistante aux contaminations par des micro-organismes, caractérisée en ce que ladite surface de verre, de céramique ou d'acier est recouverte par une couche d'un matériau polymère hydrophile.

**13. Surface selon la revendication 11, caractérisée en ce que la couche de matériau polymère hydrophile comprend des particules de silice et possède une dureté de surface supérieure à 100 N.mm<sup>2</sup>.**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61L2/232 C09D5/14 A01N25/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61L C09D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 342 074 A (SALKIN NICOLAS) 23 September 1977 (1977-09-23) the whole document	1-7, 10-12
X	EP 0 194 770 A (ECONOMICS LAB) 17 September 1986 (1986-09-17) the whole document	1-7, 10-12
X	EP 0 290 676 A (ECOLAB INC) 17 November 1988 (1988-11-17) claims 1-18	1-7, 10-12
X	GB 2 310 140 A (HOLE TRISTAN ; WOOD IAN (GB); WOOLARD TREVOR (GB)) 20 August 1997 (1997-08-20) page 7, paragraph 1; claims 1,5,6,10,11,16-20	1
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 2005

Date of mailing of the international search report

03/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de Biasio, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050142

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 990 547 A (STOVICEK PAVEL) 5 February 1991 (1991-02-05) column 2, line 1 - line 40; claims 1-6 -----	1,6-13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
**PCT/FR2005/050142**

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2342074	A	23-09-1977	FR 2342074 A1	23-09-1977
			BE 851506 A1	16-06-1977
			CA 1081119 A1	08-07-1980
			DE 2708001 A1	01-09-1977
			GB 1553132 A	19-09-1979
EP 0194770	A	17-09-1986	AT 65157 T	15-08-1991
			AU 582830 B2	13-04-1989
			AU 5375286 A	18-09-1986
			CA 1311682 C	22-12-1992
			DE 3680219 D1	22-08-1991
			EP 0194770 A2	17-09-1986
			JP 61233602 A	17-10-1986
			NO 860909 A	15-09-1986
			NZ 215166 A	24-02-1989
			SG 85191 G	22-11-1991
			US 5154920 A	13-10-1992
EP 0290676	A	17-11-1988	AU 605217 B2	10-01-1991
			AU 8245387 A	17-11-1988
			CA 1323298 C	19-10-1993
			DE 3750399 D1	22-09-1994
			DE 3750399 T2	19-01-1995
			EP 0290676 A2	17-11-1988
			JP 2609269 B2	14-05-1997
			JP 63297470 A	05-12-1988
			MX 167861 B	15-04-1993
			NZ 222905 A	27-03-1990
			US 4999386 A	12-03-1991
			US 4883828 A	28-11-1989
GB 2310140	A	20-08-1997	AU 1609497 A	01-08-1997
			DE 69721510 D1	05-06-2003
			DE 69721510 T2	08-04-2004
			EP 0886469 A2	30-12-1998
			ES 2198548 T3	01-02-2004
			WO 9724925 A2	17-07-1997
US 4990547	A	05-02-1991	US 4866106 A	12-09-1989
			US 5096488 A	17-03-1992
			AU 2968789 A	10-08-1989
			CA 1338993 C	11-03-1997
			CN 1039829 A ,B	21-02-1990
			EP 0328335 A1	16-08-1989
			IL 89226 A	21-02-1993
			JP 2070769 A	09-03-1990
			NO 890494 A	09-08-1989
			US 5173110 A	22-12-1992
			ZA 8900939 A	29-11-1989

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Demande internationale No  
 PCT/FR2005/050142

 A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 7 A61L2/232 C09D5/14 A01N25/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61L C09D A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 342 074 A (SALKIN NICOLAS) 23 septembre 1977 (1977-09-23) le document en entier	1-7, 10-12
X	EP 0 194 770 A (ECONOMICS LAB) 17 septembre 1986 (1986-09-17) le document en entier	1-7, 10-12
X	EP 0 290 676 A (ECOLAB INC) 17 novembre 1988 (1988-11-17) revendications 1-18	1-7, 10-12
X	GB 2 310 140 A (HOLE TRISTAN ; WOOD IAN (GB); WOOLARD TREVOR (GB)) 20 août 1997 (1997-08-20) page 7, alinéa 1; revendications 1,5,6,10,11,16-20	1
	----- -/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque la document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 juillet 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/08/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

de Biasio, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR2005/050142

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 990 547 A (STOVICEK PAVEL) 5 février 1991 (1991-02-05) colonne 2, ligne 1 - ligne 40; revendications 1-6 _____	1,6-13

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR2005/050142

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2342074	A	23-09-1977	FR 2342074 A1	23-09-1977
			BE 851506 A1	16-06-1977
			CA 1081119 A1	08-07-1980
			DE 2708001 A1	01-09-1977
			GB 1553132 A	19-09-1979
EP 0194770	A	17-09-1986	AT 65157 T	15-08-1991
			AU 582830 B2	13-04-1989
			AU 5375286 A	18-09-1986
			CA 1311682 C	22-12-1992
			DE 3680219 D1	22-08-1991
			EP 0194770 A2	17-09-1986
			JP 61233602 A	17-10-1986
			NO 860909 A	15-09-1986
			NZ 215166 A	24-02-1989
			SG 85191 G	22-11-1991
			US 5154920 A	13-10-1992
EP 0290676	A	17-11-1988	AU 605217 B2	10-01-1991
			AU 8245387 A	17-11-1988
			CA 1323298 C	19-10-1993
			DE 3750399 D1	22-09-1994
			DE 3750399 T2	19-01-1995
			EP 0290676 A2	17-11-1988
			JP 2609269 B2	14-05-1997
			JP 63297470 A	05-12-1988
			MX 167861 B	15-04-1993
			NZ 222905 A	27-03-1990
			US 4999386 A	12-03-1991
			US 4883828 A	28-11-1989
GB 2310140	A	20-08-1997	AU 1609497 A	01-08-1997
			DE 69721510 D1	05-06-2003
			DE 69721510 T2	08-04-2004
			EP 0886469 A2	30-12-1998
			ES 2198548 T3	01-02-2004
			WO 9724925 A2	17-07-1997
US 4990547	A	05-02-1991	US 4866106 A	12-09-1989
			US 5096488 A	17-03-1992
			AU 2968789 A	10-08-1989
			CA 1338993 C	11-03-1997
			CN 1039829 A ,B	21-02-1990
			EP 0328335 A1	16-08-1989
			IL 89226 A	21-02-1993
			JP 2070769 A	09-03-1990
			NO 890494 A	09-08-1989
			US 5173110 A	22-12-1992
			ZA 8900939 A	29-11-1989

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**